

124

PATENT APPLICATION

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re application of

Shigeru SASAKI, et al.

Appln. No.: 10/062,435

Confirmation No.: 2654



Atty. Dkt.: Q68366

Group Art Unit: 1711

Examiner: Unknown

Filed: February 5, 2002

For: AROMATIC POLYMER PHOSPHONIC ACID DERIVATIVE AND PROCESS FOR PRODUCTION THE SAME

SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENTS

Commissioner for Patents
Washington, D.C. 20231

Sir:

Submitted herewith are certified copies of the three priority documents on which claims to priority were made under 35 U.S.C. § 119. The Examiner is respectfully requested to acknowledge receipt of said priority documents.

Respectfully submitted,

J. Frank Osha
Registration No. 24,625

SUGHRUE MION, PLLC
2100 Pennsylvania Avenue, N.W.
Washington, D.C. 20037-3213
Telephone: (202) 293-7060
Facsimile: (202) 293-7860

Enclosures: Japanese Patent Application No. 2001-038116
Japanese Patent Application No. 2001-125501
Japanese Patent Application No. 2001-379819

Date: May 1, 2002

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

Sasaki et al
App'n 10/062,435
Filed 2/5/02
Q68366
10f3

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日 MAY 01 2002
Date of Application 2001年 2月15日

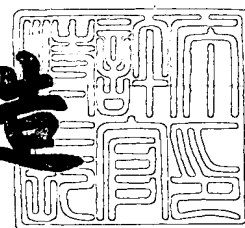
出願番号
Application Number: 特願2001-038116

出願人
Applicant(s): 住友化学工業株式会社

2001年11月26日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3103754

【書類名】 特許願

【整理番号】 P152472

【提出日】 平成13年 2月15日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C07B 39/00

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県つくば市北原 6 住友化学工業株式会社内

【氏名】 佐々木 繁

【特許出願人】

【識別番号】 000002093

【氏名又は名称】 住友化学工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100093285

【弁理士】

【氏名又は名称】 久保山 隆

【電話番号】 06-6220-3405

【選任した代理人】

【識別番号】 100094477

【弁理士】

【氏名又は名称】 神野 直美

【電話番号】 06-6220-3405

【選任した代理人】

【識別番号】 100113000

【弁理士】

【氏名又は名称】 中山 亨

【電話番号】 06-6220-3405

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010238

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9903380

【プルーフの要否】 要

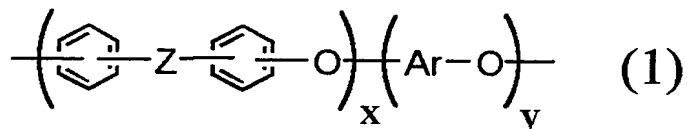
【書類名】 明細書

【発明の名称】 芳香族系高分子化合物のブロモ化方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

強酸存在下、有機溶媒中で、一般式 (1)



(式中、 $-\text{Z}-$ は $-\text{SO}_2-$ または $-\text{CO}-$ を表し、 x と y はそれぞれ0.01乃至0.99を表し、 x と y の合計は1であり、 $-\text{Ar}-$ はヘテロ元素を含んでもよい炭素数4乃至18の芳香族系の2価の基を表し、該 $-\text{Ar}-$ は置換基を有していてもよい。)

で表される芳香族系高分子化合物に、N-ブロモコハク酸イミドを作用させることを特徴とする芳香族系高分子化合物のブロモ化方法。

【請求項 2】

芳香族系高分子化合物 (1) における $-\text{Ar}-$ が、置換基を有していてもよいフェニレン基又は置換基を有していてもよいビフェニルジイル基であることを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

強酸が硫酸であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の方法。

【請求項 4】

有機溶媒が、ハロゲン化メタン類及びハロゲン化エタン類から選ばれる少なくとも1種を含むことを特徴とする請求項 1 乃至 3 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、芳香族系高分子化合物のブロモ化方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

芳香族系高分子化合物のプロモ化物は、低分子芳香族化合物のプロモ化物と同様に、置換基としてのプロモ基が他の多種多様な置換基に比較的容易に変換し得ることなどから、中間体、例えばイオン交換樹脂、難燃剤、イオン伝導性ポリマー、電気伝導性ポリマー、絶縁材料などの中間体として有用である。

従来より、芳香族系高分子化合物のプロモ化方法としては、例えばプロモ化試剤として臭素を用いる方法などが知られている（例えば、Polymer, 1989, Vol.30, June, 1137-1142.）。しかし、このようなプロモ化試剤として臭素を用いる方法では、求電子置換反応に対して活性の低い芳香族系高分子化合物をプロモ化するのは容易ではなく、鉄系触媒を用いても、長時間あるいは高温条件を必要とする等の工業上の問題があった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、比較的求電子置換反応を受けにくい芳香族系高分子化合物をも、温和な条件で収率良くプロモ化する方法を提供することにある。

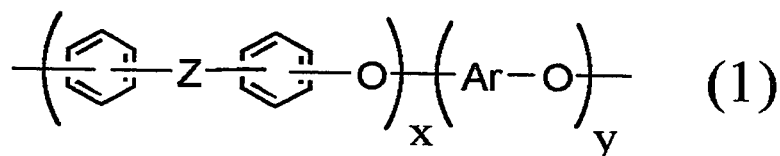
【0004】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記目的を達成するべく鋭意研究を行った結果、強酸存在下、有機溶媒中でN-プロモこはく酸イミドを作用させることにより、比較的求電子置換反応を受けにくい芳香族系高分子化合物をも、温和な条件で収率良くプロモ化できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0005】

即ち本発明は、強酸存在下、有機溶媒中で、一般式（1）



（式中、-Z-は-SO₂-または-CO-を表し、xとyはそれぞれ0.01乃至0.99を表し、xとyの合計は1であり、-Ar-はヘテロ元素を含んでもよい炭素数4乃至18の芳香族系の2価の基を表し、該-Ar-は置換基を有していてもよい。）

で表される芳香族系高分子化合物に、N-ブロモコハク酸イミドを作用させることを特徴とする工業的に優れた芳香族系高分子化合物のブロモ化方法を提供するものである。上記一般式(1)で表される芳香族系高分子化合物はランダム共重合体であっても、交互共重合体であっても、ブロック共重合体であってもよい。

【0006】

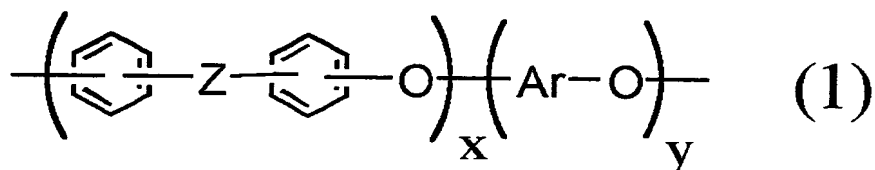
【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明の芳香族系高分子化合物のブロモ化方法によれば、従来公知の方法では全くブロモ化が進行しないか、あるいは強い条件でのみブロモ化が進行するような芳香族系高分子化合物であっても、比較的温和な条件で収率良くブロモ化できる。

【0007】

本発明におけるブロモ化の対象としては、例えば式(1)で表される芳香族系高分子化合物が挙げられる。



【0008】

式中、-Z-で表される2価の基は-SO₂-または-CO-を表す。xとyは共重合体を合成する際に用いたモノマーの共重合体中でのモル比率を意味し、それぞれ0.01乃至0.99を表しxとyの合計は1である。-Ar-は炭素数4乃至18のヘテロ元素を含んでいてもよい芳香族系の2価の基を表し、置換基を有していてもよい。

多くの場合、-Ar-部位の方がジフェニルスルホンまたはベンゾフェノン部位よりも求電子置換反応を受け易いので、yが大きいほど全体としてブロモ化度の高い共重合体を得やすい。一般的にはyを0.1から0.9の範囲で調製して、共重合体の諸物性を所望の範囲に調整することができる。

【0009】

-Ar-は炭素数4乃至18のヘテロ元素を含んでいてもよい芳香族系の2価

の基を表し、該-Ar-は置換基を有していてもよい。

【0010】

-Ar-が有していてもよい置換基としては、例えば次のようなものが例示されるが、置換基の数はブロモ化を妨げない程度で許される。

メチル基、エチル基、2-プロピル基、t-ブチル基、ヒドロキシメチル基、トリフルオロメチル基などの、水酸基またはハロゲン原子で置換されていてもよい直鎖状または分岐状のアルキル基；

メトキシ基、エトキシ基、トリフルオロメトキシ基などの、ハロゲン原子で置換されていてもよい直鎖状または分岐状のアルコキシ基；

フェニル基、メチルフェニル基、メトキシフェニル基、ビフェニル基、フェノキシフェニル基、クロロフェニル基、スルホフェニル基などの、アルキル基、アルコキシ基、フェニル基、フェノキシ基、ハロゲン原子またはスルホ基で置換されていてもよいフェニル基；

フェノキシ基、メチルフェノキシ基、メトキシフェノキシ基、スルホフェノキシ基などのアルキル基、アルコキシ基またはスルホ基で置換されていてもよいフェノキシ基；

エトキシカルボニル基などのアルキルオキシカルボニル基；

エチルカルボニルオキシ基などのアルキルカルボニルオキシ基；

アミノカルボキシ基またはN-アルキルアミノカルボキシ基；

アミノ基、ジメチルアミノ基などの、窒素原子がアルキル基で置換されていてもよいアミノ基；

フッ素原子、塩素原子、臭素原子（さらにブロモ化可能な程度）、ヨウ素原子などのハロゲン原子；ウレイド基；アシルアミノ基；カルボキシル基；ヒドロキシ基；シアノ基；スルホ基；アミノスルホン基などが挙げられる。

【0011】

-Ar-の代表例としては、例えば次のような2価の基が挙げられる。

o-フェニレン基、m-フェニレン基、p-フェニレン基、ナフタレン-1, 4-ジイル基、ナフタレン-1, 5-ジイル基、ナフタレン-2, 6-ジイル基、ナフタレン-2, 3-ジイル基、ビフェニル-4, 4'-ジイル基、ビフェニ

ル-3, 3'-ジイル基、p-テルフェニル-4, 4''-ジイル基、2, 2-ジフェニルプロパン-4', 4''-ジイル基、フルオレン-2, 2'-ジイル基、フルオレン-3, 3'-ジイル基などの炭化水素系の2価の基、

カルバゾール-2, 2'-ジイル基、カルバゾール-3, 3'-ジイル基、チオフエン-2, 5-ジイル基、ジベンゾチオフエン-2, 5-ジイル基、フラン-2, 5-ジイル基、ジベンゾフラン-2, 2'-ジイル基、ジベンゾフラン-3, 3'-ジイル基、ジフェニルアミン-4, 4'-ジイル基、ジフェニルエーテル-4, 4'-ジイル基のようなヘテロ原子を含む2価の基など。

【0012】

置換基を有する -Ar- の典型例としては、例えばビフェニル-2, 5-ジイル基、N-エチルカルバゾール-2, 2'-ジイル基、N-エチルカルバゾール-3, 3'-ジイル基、3, 3'-ジフェニルビフェニル-4, 4'-ジイル基、3, 3'-ビスフェノキシビフェニル-4, 4'-ジイル基、(3, 3'-ジフェニル)ジフェニルエーテル-4, 4'-ジイル基、(3, 3'-ビスフェノキシ)ジフェニルエーテル-4, 4'-ジイル基、ジフェニルエーテル-2, 5-ジイル基などが挙げられる。

【0013】

中でも、-Ar- が、置換されていてもよいフェニレン基又は置換されていてもよいビフェニルジイル基であることが好ましく、m-フェニレン基、p-フェニレン基、ビフェニル-4, 4'-ジイル基、ビフェニル-3, 3'-ジイル基が特に好ましい

【0014】

式(1)の芳香族系高分子化合物はランダム共重合体であっても、交互共重合体であっても、ブロック共重合体であってもよく、それぞれ対応するモノマーおよびそれらの比率、重合方法を選び、公知の方法に準じて共重合体を得ることができる。

【0015】

本発明のプロモ化方法は、強酸存在下、有機溶媒中で、一般式(1)で表される芳香族系高分子化合物に、N-プロモこはく酸イミドを作用させることを特徴

とするが、ここで用いる強酸としては硫酸、塩酸などの鉱酸やトリフルオロ酢酸などが好ましく、中でも硫酸が特に好ましい。

また、ここで用いる有機溶媒としては、ハロゲン化メタン類、またはハロゲン化エタン類が好ましい。ここでハロゲン化メタン類とはメタンの4つの水素原子の内1個乃至4個をハロゲン原子で置換した化合物群を意味する。ハロゲン化エタン類についても同様の意味を表す。用いる有機溶媒としては、中でも塩化メチレンまたはクロロホルムが特に好ましい。また、有機溶媒の選択においては、用いる芳香族系高分子化合物の溶解度ができるだけ高いものが好ましい。

強酸と有機溶媒の使用比率は、強酸1重量部に対して有機溶媒0.3から20重量部が好ましく、通常は強酸1重量部に対して有機溶媒5から10重量部使用するのが好ましい。混合は任意の順序で行え、予め混合しておいたところへ芳香族系高分子化合物およびブロモ化試剤であるN-ブロモコハク酸イミドを加える方法でもよいが、芳香族系高分子化合物およびブロモ化試剤の有機溶媒溶液あるいはスラリーへ強酸、たとえば硫酸を徐々に添加する方法が好ましい。

【0016】

ブロモ化の反応温度は基質である芳香族系高分子化合物の性質に依存するが、通常0℃から30℃の範囲で行うのが好ましい。強酸として硫酸を用いたときには、反応温度が高過ぎると、スルホ化反応が進行してしまうことがある。

一般的にはブロモ化試剤を多く使用するとブロモ化度が高くなるが、そのブロモ化収率（芳香族系高分子化合物と反応して消費された臭素の量の使用した臭素の量に対する収率）は基質である芳香族系高分子化合物の性質に依存する。

ブロモ化した芳香族系高分子化合物の取り出し精製方法は、通常の方法が使える。例えば、貧溶媒を加えるなどしてブロモ化した芳香族系高分子化合物を析出させ、濾別などにより目的物を取り出したあと、水洗や、良溶媒と貧溶媒を用いての再沈殿精製などを行うことができる。

【0017】

芳香族系高分子化合物のブロモ化度は、NMR測定、有機元素分析など通常の手段で求めることができる。

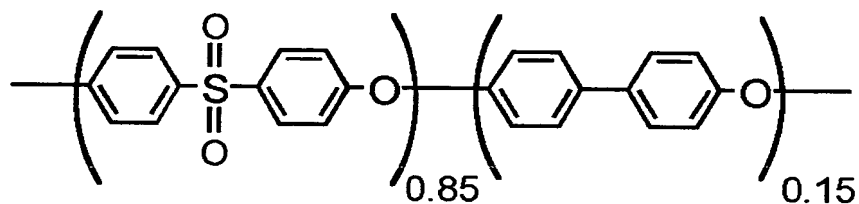
【0018】

【実施例】

以下に実施例を挙げて本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらの例により何ら限定されるものではない。

【0019】

実施例 1

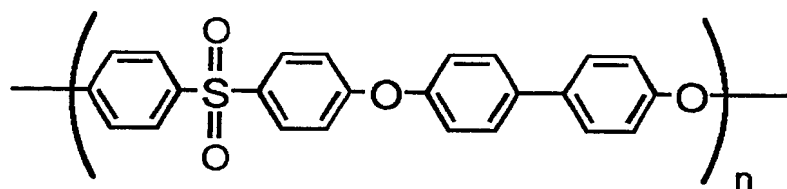


メカニカルスターラーを取り付けた500ml四つ口フラスコに、上構造式のランダム共重合体（4，4′-ジクロロジフェニルスルホン、4，4′-ジヒドロキシジフェニルスルホン、4，4′-ビフェノールの公知の方法による共重合によって得られる）15.0g（4，4′-ビフェノール由来のユニット10.1mmol）、N-ブromoコハク酸イミド3.62g（20.3mmol）を入れ、窒素雰囲気下、塩化メチレン200mlを加えて溶解した。氷冷下、濃硫酸20.0gを30分間かけて滴下したところ、途中から析出物が生じ、やがて海苔状の固まりとなった。滴下終了後、氷冷下で3時間攪拌した後、反応混合物を氷中に注ぎ、亜硫酸ナトリウムを少量加えて攪拌した。水酸化ナトリウム水溶液で中和後、エバポレーターで減圧濃縮し、水性スラリーとなったものを吸引濾過して得た沈殿を繰り返し水洗した後、減圧乾燥した。ポリマーの一部をクロロホルム／メタノールで再沈殿精製した後、元素分析したところ、4，4′-ビフェノール由来のユニット1つに対してBrが約1.8個置換していることが判明した。

元素分析値	C: 58.0 %	H: 3.2 %	S: 11.0 %	Br: 8.5 %
1.8 Brでの計算値	C: 59.1 %	H: 3.2 %	S: 11.2 %	Br: 8.8 %

【0020】

実施例 2



メカニカルスターラーを取り付けた500ml四つ口フラスコに、上構造式の交互共重合体（4，4′-ジクロロジフェニルスルホン、4，4′-ビフェノールの公知の方法による共重合によって得られる）15.0g（4，4′-ビフェノール由来のユニット37.5mmol）、N-ブロモコハク酸イミド35.0g（197mmol）、塩化メチレン202gを入れ、窒素雰囲気下、攪拌した。この懸濁液に、氷冷下、濃硫酸99.6gを75分間かけて滴下したところ、途中から海苔状の生成物が析出した。滴下終了後、氷冷下で1時間半攪拌した後、反応混合物を氷中に注ぎ、亜硫酸ナトリウムを少量加えて攪拌した。エバポレーターで減圧濃縮し、水性スラリーとなったものを吸引濾過して得た沈殿を、中和操作を入れながら繰り返し水洗した後、減圧乾燥した。得られたポリマーを元素分析したところ、4，4′-ビフェノール由来のユニット1つに対してBrが約2.1個置換していることが判明した。

元素分析値 C: 46.7 % H: 2.6 % S: 5.4 % Br: 29.1 %

2.1 Brでの計算値 C: 50.9 % H: 2.5 % S: 5.6 % Br: 29.6 %

【0021】

【発明の効果】

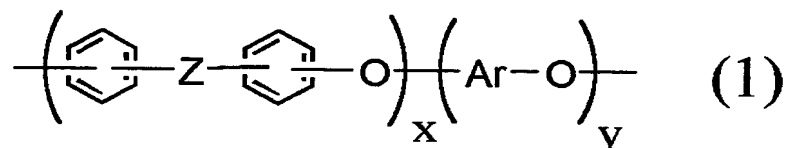
本発明のブロモ化方法によれば、従来知られている方法に比べて、より温和な条件で円滑に収率よく、芳香族系高分子化合物をブロモ化することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 比較的求電子置換反応を受けにくい芳香族系高分子化合物をも、温和な条件で収率良くブロモ化する方法を提供すること

【解決手段】 強酸存在下、有機溶媒中で、一般式（１）



（式中、－Ｚ－は－ＳＯ_２－または－ＣＯ－を表し、ｘとｙはそれぞれ０．０１乃至０．９９を表し、ｘとｙの合計は１であり、－Ａｒ－はヘテロ元素を含んでもよい炭素数４乃至１８の芳香族系の２価の基を表し、該－Ａｒ－は置換基を有していてもよい。）

で表される芳香族系高分子化合物に、Ｎ－ブロモコハク酸イミドを作用させる芳香族系高分子化合物のブロモ化方法。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000002093]

1. 変更年月日 1990年 8月28日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号
氏 名 住友化学工業株式会社